

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Epitaxial deposition of high temp. ceramic superconductor on silicon@ - using an intermediate layer of which the first part is deposited by sputtering in an oxygen-free high pressure ambient**

Patent Number: DE4104592  
Publication date: 1992-08-20  
Inventor(s): BEHNER HEINRICH DIPL CHEM DR (DE)  
Applicant(s):: SIEMENS AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4104592  
Application Number: DE19914104592 19910214  
Priority Number(s): DE19914104592 19910214  
IPC Classification: C04B35/50 ; C23C14/35 ; C30B25/06 ; C30B25/10 ; H01L21/203  
EC Classification: C30B23/02, H01L39/24J2P4, C23C14/02B, C23C14/08N  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

Epitaxial deposition of a ceramic superconducting material (22) on a single crystalline Si surface (5) is carried out via an intermediate layer (4a, 4b) of an oxide which has a lattice constant close to that of Si and that of the superconductor. The improvement is that the first stage (4a) of deposition of the intermediate layer consists of sputtering some atomic layers, pref. a thickness of 5-50 microns esp. 10-25 micron, in an oxygen-free ambient at a sputtergas pressure of at least 0.5 mbar, pref. at least 1 mbar. The sputtergas used is pref. at least a single noble gas.

During the deposition of the intermediate layer the substrate is pref. heated. The intermediate layer is pref. one of the following: SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, NdAlO<sub>3</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> or Y-stabilised ZrO<sub>2</sub>. The sputter equipment is pref. an RF-magnetron.

USE/ADVANTAGE - The deposition of the first layer prevents growth of an amorphous oxide layer on the Si which prevents epitaxial deposition. The high pressure of sputtergas atoms causes thermalisation of the O-ions from the oxide target, reducing the rate of oxide growth. Afterwards normal sputter conditions can be set up. The method is used in the integration of superconductor layers with Si ICs's

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**  
**DE 41 04 592 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 41 04 592.0  
②2 Anmeldetag: 14. 2. 91  
④3 Offenlegungstag: 20. 8. 92

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 30 B 25/06**  
C 30 B 25/10  
C 04 B 35/50  
C 23 C 14/35  
H 01 L 21/203  
// C30B 29/32,29/24,  
29/26,29/16

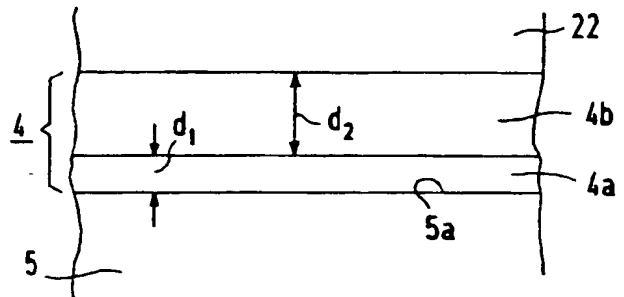
DE 41 04 592 A 1

⑦1 Anmelder:  
Siemens AG, 8000 München, DE

⑦2 Erfinder:  
Behner, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 8521  
Bräuningshof, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatursupraleiter-Schicht auf einem Silizium-Substrat

⑤7 Mit dem Verfahren ist epitaktisch eine Schicht (22) aus einem Hochtemperatursupraleiter-Material auf einer epitaxiefähigen Oberfläche (5a) eines Substrates (5) herzustellen, das Silizium zumindest enthält. Hierzu wird auf dem Substrat (5) zunächst mittels RF-Sputterns epitaktisch eine Zwischenschicht (4) aus einem oxidischen Material mit angepaßter Gitterkonstante ausgebildet, bevor die Hochtemperatursupraleiter-Schicht (22) abgeschieden wird. Erfindungsgemäß werden zu Beginn des Sputterprozesses zur Ausbildung der Zwischenschicht (4) unter Verwendung eines sauerstofffreien Sputtergases einige Atomlagen (4a) der Zwischenschicht (4) bei einem Druck des Sputtergases von mindestens 0,5 mbar aufgebracht.



DE 41 04 592 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zu einer epitaktischen Herstellung einer Schicht aus einem Hochtemperatursupraleiter-Material auf einer epitaxiefähigen Oberfläche eines Silizium zumindest enthaltenen Substrates, bei welchem Verfahren auf dem Substrat zunächst mittels eines RF-Sputterprozesses epitaktisch eine Zwischenschicht aus einem oxidischen Material, dessen Gitterkonstante sowohl an die des Substratmaterials als auch an die des Hochtemperatursupraleiter-Materials angepaßt ist, ausgebildet wird und dann auf dieser Zwischenschicht das Hochtemperatursupraleiter-Material abgeschieden wird. Ein derartiges Verfahren ist aus "Appl. Phys. Lett.", Vol. 53, No. 20, 14. 11. 1988, Seiten 1967 bis 1969 bekannt.

Supraleitende Metalloxidverbindungen mit hohen Sprungtemperaturen  $T_c$  von insbesondere über 77 K, die deshalb mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden können, sind seit einigen Jahren allgemein bekannt. Entsprechende Hochtemperatursupraleiter-Materialien — nachfolgend als "HTSL-Materialien" bezeichnet — basieren beispielsweise auf einem mindestens vierkomponentigen Stoffsystem des Typs  $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-Cu-O}$ , wobei die Komponenten  $\text{Me}_1$  ein Seltenes Erdmetall und  $\text{Me}_2$  ein Erdalkalimetall zumindest enthalten. Hauptvertreter dieser Gruppe ist das Stoffsystem  $\text{Y-Ba-Cu-O}$ . Daneben weisen auch Phasen von fünfkomponentigen Cupraten wie z. B. des Stoffsystems  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  oder  $\text{Tl-Ba-Ca-Cu-O}$  Sprungtemperaturen  $T_c$  über 77 K auf.

Zur Realisierung neuartiger elektronischer Bauelemente, bei denen die HTSL-Technologie mit der Silizium (Si)-Technologie verknüpft ist, muß man hochwertige HTSL-Filme auf einkristallinen Si-Substraten ausbilden können. Es hat sich jedoch gezeigt, daß aus physikalisch-chemischen Gründen eine direkte Abscheidung von HTSL-Filmen auf Si nur zu unbefriedigenden Ergebnissen führt. Dies hat insbesondere seine Ursache darin, daß bei den üblichen Temperaturen zur Ausbildung hochwertiger HTSL-Filme eine Diffusion von Si in das HTSL-Material auftritt, die eine Verschlechterung der Kristallperfektion des HTSL-Films und damit der supraleitenden Kenndaten wie Sprungtemperatur  $T_c$  und kritische Stromdichte  $J_c$  zur Folge hat.

Zur Umgehung dieses Diffusionsproblems ist es bekannt (vgl. z. B. "Appl. Phys. Lett.", Vol. 54, No. 8, 20. 2. 1989, Seiten 754 bis 756), zwischen der Oberfläche des Si-Substrates und der HTSL-Schicht eine spezielle Zwischenschicht, eine sogenannte "bufferlayer" vorzusehen. Eine solche Zwischenschicht muß einerseits die Struktur des einkristallinen Si-Substrates auf die im nächsten Verfahrensschritt abzuschneidende HTSL-Schicht übertragen können, d. h. eine Epitaxie ermöglichen, und andererseits diffusionsverhindernd wirken. Dies bedeutet, daß schon die Zwischenschicht epitaktisch auf das Si aufwachsen muß und deshalb bezüglich ihrer Gitterkonstante sowohl an die des Si-Materials als auch an die des HTSL-Materials zumindest weitgehend angepaßt sein muß. Als Materialien für entsprechende Zwischenschichten kommen praktisch nur Oxide wie z. B.  $\text{SrTiO}_3$  oder Y-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  in Frage. Will man nun diese oxidischen Materialien mittels eines RF-Sputterprozesses auf ein Si-Substrat epitaktisch abscheiden, so tritt das Problem auf, daß aufgrund der großen Affinität des Si zum Sauerstoff sich bereits beim Prozeß des Aufbringens der Zwischenschicht eine amorphe Siliziumoxid-Schicht auf dem Si-Substrat ausbildet, die den weiteren Epitaxievorgang behindert, ge-

gebenenfalls völlig unterbindet. Es wurde nämlich erkannt, daß die Ursache hierfür negative Sauerstoffionen sind, die durch den Sputterprozeß intrinsisch am Sputertarget aus dem oxidischen Material der Zwischenschicht entstehen. Diese Ionen bewirken aufgrund ihrer hohen Energie die Bildung der amorphen Si-Oxid-schicht. Bei dem aus "Appl. Phys. Lett.", Vol. 53, No. 20, 14. 11. 1988, Seiten 1967 bis 1969 zu entnehmenden Verfahren wird deshalb vor dem Aufputtern einer Zwischenschicht aus z. B.  $\text{SrTiO}_3$  auf das Si-Substrat zunächst mittels eines CVD-Prozesses eine dünne  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Filmschicht aufgebracht. Ein solches Verfahren ist jedoch wegen der zwei verschiedenen Prozesse zur Ausbildung einer Zwischenschicht verhältnismäßig aufwendig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das Verfahren mit den eingangs genannten Merkmalen dahingehend auszugestalten, daß sich allein mit dem RF-Sputterprozeß auf einem Substrat, das Si zumindest enthält, epitaktisch eine oxidische Zwischenschicht als "bufferlayer" ausbilden läßt. Dabei soll die Gefahr einer Bildung einer amorphen Si-Oxidschicht zumindest weitgehend ausgeschlossen sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zu Beginn des Sputterprozesses zur Ausbildung der Zwischenschicht unter Verwendung eines sauerstofffreien Sputtergases einige Atomlagen der Zwischenschicht bei einem Druck von mindestens 0,5 mbar aufgebracht werden.

Die mit dieser Ausgestaltung des Verfahrens verbundenen Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß sich durch die erfindungsgemäße Prozeßführung der Sputterabscheidung die unerwünschte Bildung der amorphen Si-Oxidschicht weitgehend vermeiden läßt. Wegen der Verwendung eines sauerstofffreien Sputtergases bei verhältnismäßig hohem Druck wird nämlich die Zahl der Stöße der Teilchen im Sputtergas erhöht und damit die Energie intrinsisch beim Sputtern von oxidischen Targets auftretender Sauerstoffteilchen so weit herabgesetzt (thermalisiert), daß die oxidierende Wirkung dieser Sauerstoffteilchen auf die Si-Oberfläche minimiert wird. Erst nach dieser "Ansputterphase" werden dann die jeweiligen, zu einem optimalen Wachstum der oxidischen Zwischenschicht notwendigen Sputterparameter eingestellt. Diese Sputterparameter sind allgemein bekannt.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels noch weiter erläutert, wobei auf die Zeichnung Bezug genommen wird. Dabei zeigt Fig. 1 schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. In Fig. 2 ist der Aufbau eines mit dem Verfahren auf einem Si-Substrat hergestellten HTSL-Films schematisch veranschaulicht.

Die in Fig. 1 nur teilweise als Schnitt ausgeführte, allgemein mit 2 bezeichnete Anlage zu einer Herstellung mindestens einer Schicht aus einem der bekannten HTSL-Materialien enthält wenigstens eine evakuierbare Abscheidungskammer 3. In dieser auf Erdpotential gelegten Abscheidungskammer soll zumindest eine Zwischenschicht 4 epitaktisch auf einem Substrat 5 mittels Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung ("RF-Sputtern") zu erzeugen sein. Als Sputterquelle 6 kann hierzu ein RF-Magnetron oder eine andere RF-Sputterquelle dienen. Das für das Ausführungsbeispiel angenommene RF-Magnetron mit konzentrischen Elektroden ist durch eine verschließbare Öffnung 7 in den Innenraum 8 der Kam-

mer 3 so eingebracht, daß die Ebene seiner Oberflächen mit der Ebene der Oberfläche des Substrates 5 einen vorbestimmten Winkel  $\alpha$  einschließen oder parallel zueinander liegen. Der Winkel  $\alpha$  hat im allgemeinen einen Wert zwischen 0 und 90° (vgl. z. B. EP-A 03 43 649). Im Bereich der Elektroden der Sputterquelle 6 befindet sich ein Target 10 aus einem vorbestimmten Material der Zwischenschicht. Das an diesem Target ausgebildete Plasma mit dem Targetmaterial ist mit 11 bezeichnet. Als Targetmaterialien kommen vorzugsweise solche oxidischen Materialien in Frage, deren Gitterkonstante sowohl an die des zu beschichtenden Substratmaterials als auch an die des aufzubringenden HTSL-Materials zumindest weitgehend angepaßt sind. Beispiele für entsprechende Targetmaterialien sind  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oder Y-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ . Das Substrat 5, auf dem das Targetmaterial epitaktisch als Zwischenschicht 4 aufwachsen soll, befindet sich auf einem drehbaren Substrathalter 13. Dieser Substrathalter läßt sich von seiner Unterseite her mittels einer Heizvorrichtung 14 auf eine vorbestimmte Abscheidetemperatur aufheizen. Das Substrat besteht vorzugsweise aus reinem Silizium (Si), dotiertem Si oder einer Si-Verbindung und weist eine epitaxiefähige Oberfläche auf. Insbesondere kann ein einkristallines Si-Substrat, z. B. als Wafer, mit einer (100)-Kristallorientierung seiner Oberfläche vorgesehen werden. Die Oberfläche eines solchen handelsüblichen Si-Wafers ist jedoch im allgemeinen durch eine dünne Oxidschicht mit amorpher Struktur bedeckt. Wenn eine epitaktische Abscheidung eines Dünnschicht auf Si vorgenommen werden soll, muß deshalb zunächst diese amorphe Schicht entfernt werden, ohne daß die eigentliche Oberflächenstruktur des Si beeinträchtigt wird. Eine Möglichkeit der Substratreinigung stellt ein sogenanntes "Spin Etching" in Flußsäure dar. Daneben läßt sich auch ein Ionen- oder Neutralteilchenätzen vorsehen (vgl. "J. Appl. Phys.", Vol. 66, No. 1, 1. 7. 1989, Seiten 419 bis 424). Hierzu kann insbesondere eine in der Figur nicht dargestellte, in die Abscheidekammer 3 einsetzbare "Fast-Atom-Beam"-Quelle vorgesehen werden, die einen Strahl vorwiegend neutraler Argon(Ar)-Atome mit einer Energie bis zu 2,5 keV und einem Stromdichteäquivalent bis zu 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  liefert.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung epitaktischer Oxid-Dünnschicht auf Si stellt die chemische Reaktivität des Si gegenüber Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) dar. Bei dem erfindungsgemäßen Abscheidungsverfahren ist dafür Sorge getragen, daß nicht schon während der Abscheidung der ersten Atomlagen der Zwischenschicht eine amorphe, auch als "Interface" (vgl. "Mat. Sci. Rep.", Vol. 1, 1986, Seiten 65 bis 160) bezeichnete Reaktionsschicht entsteht, die eine weitere Strukturübermittlung verhindert. Um der unerwünschten Oxidation der Si-Oberfläche vorzubeugen, ist deshalb erfindungsgemäß während des Beginns des Aufputterns des Zwischenschichtmaterials, d. h. während der "Ansputterphase", in dem mittels einer Turbomolekularpumpe 16 mit zugeordneter Vorvakuumpumpe 17 auf unter  $10^{-8}$  mbar evakuierten Innenraum 8 der Abscheidekammer 3 ein verhältnismäßig hoher Druck  $p$  eines Sputtergases eingestellt. Als Sputtergas kommt insbesondere Ar oder ein anderes Edelgas oder ein Gemisch aus Edelgasen in Frage. Es darf dabei keinen Sauerstoff-Anteil aufweisen. Der Druck  $p$  dieses Sputtergases soll mindestens 0,5 mbar, vorzugsweise mindestens 1 mbar betragen. Dieses Sputtergas wird über eine Gasleitung 19 in den Innenraum 8 eingeleitet. Bei diesen Druckbedingungen werden nun auf das

mit der Heizvorrichtung 14 auf einige 100° C, beispielsweise auf etwa 700° C erhitzte Substrat 5 einige Atomlagen des Zwischenschichtmaterials aufgesputtert. So wächst z. B.  $\text{NdAlO}_3$  erst oberhalb von 700° C kristallin auf. Vorteilhaft werden mindestens 5 und höchstens 100 Atomlagen, vorzugsweise mindestens 10 und höchstens 25 Atomlagen abgeschieden, wobei die konkrete Zahl etwas von dem jeweils gewählten Material abhängt. Gemäß dem in Fig. 2 gezeigten Querschnitt durch den Aufbau der Zwischenschicht 4 ergibt sich so ein der Substratoberfläche 5a zugewandter Schichtbereich 4a mit einer entsprechenden, von dem jeweils gewählten Material etwas abhängigen Dicke  $d_1$ , die im allgemeinen zwischen etwa 0,5 und 10 nm, vorzugsweise zwischen etwa 1 bis 5 nm liegt. Nach der Ausbildung dieses Schichtbereichs 4a können nun die zu einem optimalen epitaktischen Wachstum der Zwischenschicht notwendigen, an sich bekannten Sputterparameter eingestellt werden (vgl. z. B. "Appl. Phys. Lett."; Vol. 57, No. 19, 5. 11. 90 Seiten 2019 bis 2021). Hierzu läßt sich über eine weitere Gasleitung 20 auch  $\text{O}_2$  dem Sputtergas insbesondere zu einer Förderung des gewünschten Kristallwachstums des oxidischen Zwischenschichtmaterials zumischen. Der Gasdruck des  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Sputtergases liegt dabei im allgemeinen deutlich, d. h. um mindestens eine Größenordnung unter dem Druck  $p$  während der Ansputterphase. So kann z. B. der Druck auf einen üblichen Wert zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar zurückgenommen sein, wobei der  $\text{O}_2$ -Partialdruck beispielsweise bei etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar liegen kann. Der so epitaktisch gewachsene weitere Schichtbereich 4b der Zwischenschicht 4 hat eine Dicke  $d_2$ , die im allgemeinen zwischen 0,02 und 1  $\mu\text{m}$  liegt.

Auf der mit den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten hergestellte Zwischenschicht 4 wird anschließend in bekannter Weise eine Schicht 22 aus einem HTSL-Material wie z. B. aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  mit  $0 < x < 0,5$  epitaktisch erzeugt. Die Ausbildung dieser Schicht 22 kann in derselben Abscheidekammer 3 oder in einer anderen Kammer beispielsweise mittels einer in Fig. 1 nicht dargestellten DC-Sputterquelle erfolgen (vgl. z. B. "Sol. State Comm.", Vol. 66, No. 6, 1988, Seiten 661 bis 665). Selbstverständlich sind auch andere bekannte physikalischen oder chemischen Verfahren zur Abscheidung der HTSL-Schicht 22 geeignet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zu einer epitaktischen Herstellung einer Schicht aus einem Hochtemperatursupraleiter-Material auf einer epitaxiefähigen Oberfläche eines Silizium zumindest enthaltenden Substrates, bei welchem Verfahren auf dem Substrat zunächst mittels eines RF-Sputterprozesses epitaktisch eine Zwischenschicht aus einem oxidischen Material, dessen Gitterkonstante sowohl an die des Substratmaterials als auch an die des Hochtemperatursupraleiter-Materials angepaßt ist, ausgebildet wird und dann auf dieser Zwischenschicht das Hochtemperatursupraleiter-Material abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn des Sputterprozesses zur Ausbildung der Zwischenschicht (4) unter Verwendung eines sauerstofffreien Sputtergases einige Atomlagen (4a) der Zwischenschicht (4) bei einem Druck ( $p$ ) des Sputtergases von mindestens 0,5 mbar aufgebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten Atomlagen (4a) der Zwi-

schenschicht (4) bei einem Druck (p) des Sputtergases von mindestens 1 mbar aufgebracht werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten Atomlagen der Zwischenschicht (4) einen Zwischenschichtbereich (4a) mit einer Dicke ( $d_1$ ) von mindestens 5 nm und höchstens 50 nm, vorzugsweise von mindestens 10 nm und höchstens 25 nm bilden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß während der Abscheidung der Zwischenschicht (4) das Substrat (5) erhitzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung der ersten Atomlagen (4a) der Zwischenschicht (4) als Sputtergas ein Edelgas oder Edelgasgemisch vorgesehen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Material der Zwischenschicht (4) ein Material aus der Gruppe  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{NdAlO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , Y-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  vorgesehen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung der Zwischenschicht (4) ein RF-Magnetron (6) vorgesehen wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

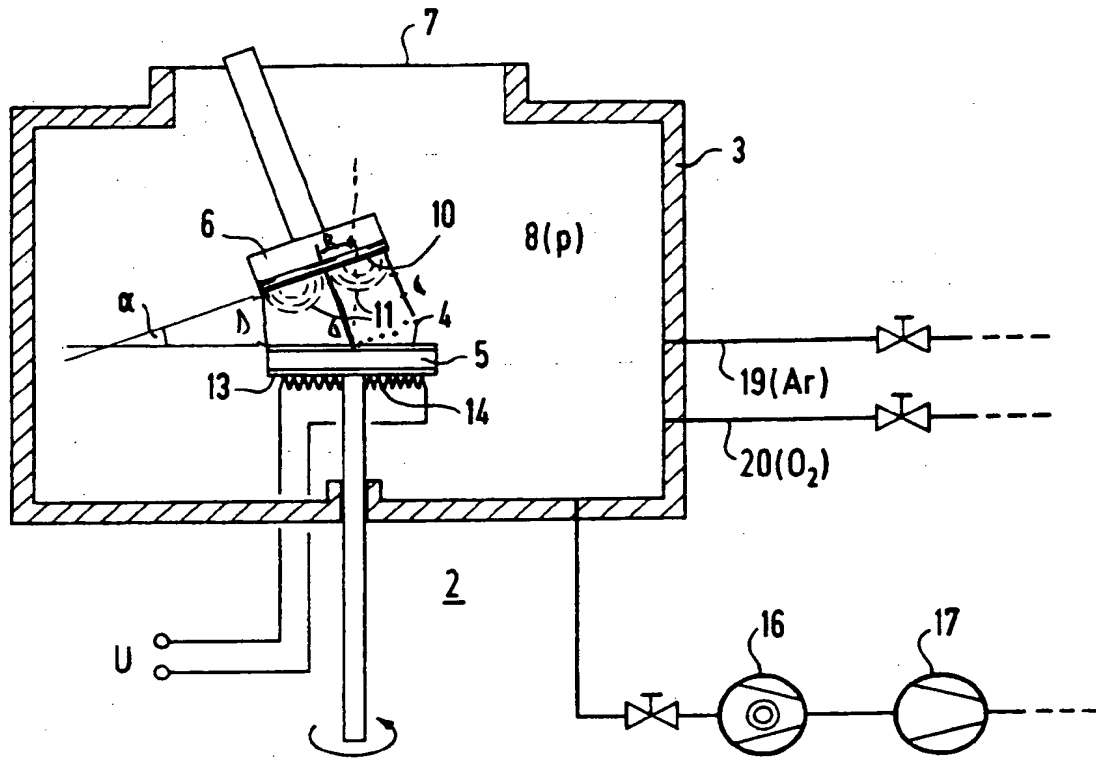


FIG 1

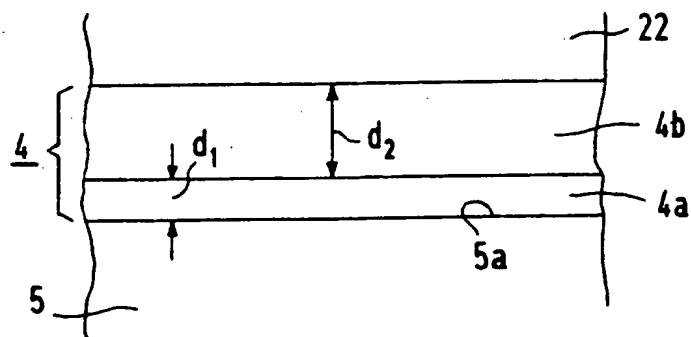


FIG 2